

Process for the preparation of a hydrolysis-resistant, chemically adherent coating on a resin-containing surface

Patent number: DE3203698
Publication date: 1982-09-02
Inventor: EVANS JOSEPH H (US)
Applicant: RAMADA ENERGY SYSTEMS LTD (US)
Classification:
- **international:** C08J7/06; C08L67/00; C08L69/00; C08L79/08;
B05D7/02
- **european:** C08J7/12
Application number: DE19823203698 19820204
Priority number(s): US19810232901 19810209

Also published as:



JP57151628 (A)

Abstract of DE3203698

The process comprises the following steps: choice of a particular resin-containing surface from polycarbonate, polyester and polyimide surfaces, the surface being of such a nature that it forms a source of reactive points for the reaction with a silane compound. A silane compound is then applied to the resin-containing surface and reacted with the reactivated points, forming a silane coating which is chemically bonded to the resin-containing surface.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 3203698 A1**

⑤1 Int. Cl. 3:
C08J7/06
C 08 L 67/00
C 08 L 69/00
C 08 L 79/08
B 05 D 7/02

②1 Aktenzeichen:
②2 Anmeldetag:
④3 Offenlegungstag:

P 32 03 698.1
4. 2. 82
2. 9. 82

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
09.02.81 US 232901

⑦2 Erfinder:
Evans, Joseph H., 85282 Tempe, Ariz., US

⑦1 Anmelder:
Ramada Energy Systems Ltd., 85281 Tempe, Ariz., US

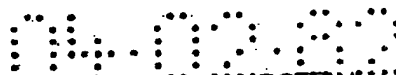
⑦4 Vertreter:
Zenz, J., Dipl.-Ing., 4300 Essen; Helber, F., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 6144 Zwingenberg

⑤4 **Verfahren zur Herstellung eines hydrolysebeständigen, chemisch haftenden Überzugs auf einer harzhaltigen Oberfläche**

Verfahren zur Herstellung eines hydrolysebeständigen, chemisch haftenden Überzugs auf einer harzhaltigen Oberfläche. Das Verfahren umfaßt die Schritte der Wahl einer besonderen harzhaltigen Oberfläche aus Polycarbonat-, Polyester- und Polyimid-Oberflächen, wobei die Oberfläche so beschaffen ist, daß sie eine Quelle reaktiver Stellen für die Reaktion mit einer Silanverbindung bildet. Eine Silanverbindung wird danach auf die harzhaltige Oberfläche aufgebracht und mit den reaktivierten Stellen zur Reaktion gebracht, wodurch ein Silanüberzug gebildet wird, der an die harzhaltige Oberfläche chemisch gebunden ist. (32 03 698)

DE 3203698 A1

E 3203698 A1



3203698

PATENTANWÄLTE ZENZ & HELBER · D 4300 ESSEN 1 · AM RÜHRSTEIN 1 · TEL.: (02 01) 4126 87

Seite

- 1 -

R 109

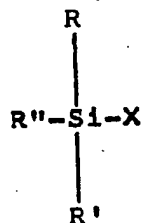
Ramada Energy Systems Ltd.

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

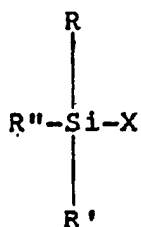
1. Verfahren zur Herstellung eines hydrolysebeständigen, chemisch haftenden Überzugs auf einer harzhaltigen Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß von einer harzhaltigen Oberfläche ausgegangen wird, bei der das Harz aus der aus Polycarbonat, Polyester und Polyimid bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei die harzhaltige Oberfläche eine Quelle für reaktionsfähige Stellen zur Reaktion mit einer Silanverbindung bildet, und daß eine aktive Organosilanverbindung auf die harzhaltige Oberfläche appliziert und mit den reaktionsfähigen Stellen reagieren gelassen wird, wodurch ein an die harzhaltige Oberfläche chemisch gebundener Silanüberzug gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Silan von der folgenden allgemeinen Formel verwendet wird:



wobei R, R' und R'' aus der aus einem Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Vinyl und Halogen bestehenden Gruppe und X aus der aus einem Halogen und einer aktiven Stickstoffgruppe bestehenden Gruppe ausgewählt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Harz ein Polycarbonat verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Silanverbindung durch Dampfniederschlagen appliziert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktionsfähigen Stellen durch Wassermoleküle gebildet werden, die an oder nahe des oberen Bereichs der harzhaltigen Oberfläche angeordnet sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktionsfähigen Stellen durch labile bzw. instabile Protonen des Harzes gebildet werden.
7. Produkt mit wenigstens einer harzhaltigen Oberfläche, auf der ein nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellter Überzug chemisch gebunden ist.
8. Verfahren zur Bildung eines hydrolysebeständigen, chemisch haftenden Überzugs auf einer Polycarbonatoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polycarbonat-harzoberfläche, die in einem oberen Bereich reaktionsfähige Stellen zur Reaktion mit einer Silanverbindung aufweist, gebildet wird, eine aktive Silanverbindung der allgemeinen Formel



appliziert wird, wobei R, R' und R'' aus der aus einem

Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Vinyl und Halogen bestehenden Gruppe und X aus der aus einem Halogen und einer aktiven Stickstoffgruppe bestehenden Gruppe ausgewählt werden, und daß die Silanverbindung mit den aktiven Stellen zur Reaktion gebracht wird, wodurch ein chemisch gebundener Silanüberzug auf der Polycarbonatoberfläche gebildet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die aktiven Stellen aus der aus (i) im oberen Bereich liegenden Wassermolekülen, (ii) labilen Protonen des Polycarbonatharzes und (iii) einer Mischung von (i) und (ii) bestehenden Gruppe ausgewählt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan in lösungsmittelfreier Weise appliziert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan durch Niederschlagen in der Dampfphase appliziert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Silanmenge auf das Molverhältnis der funktionellen Gruppe und das Molekulargewicht des Silans abgestimmt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Silanmenge auf den Feuchtigkeitsgehalt des Harzes und die verfügbaren labilen Protonen abgestimmt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 0,1 bis 5,0 ml Chlorotrimethylsilan auf jeweils etwa $161,3 \text{ cm}^2$ der Polycarbonatoberfläche appliziert werden.

04.02.82 3203698
- 4 -

15. Produkt, hergestellt nach dem Verfahren gemäß
einem der Ansprüche 8 bis 14.

Ramada Energy Systems Ltd.
1421 South McClintock, Tempe, Arizona 85281, V.St.A.

Verfahren zur Herstellung eines hydrolysebeständigen,
chemisch haftenden Überzugs auf einer harzhaltigen
Oberfläche

Die Erfindung bezieht sich auf Haftüberzüge für harz-
haltige Oberflächen mit verbesserter Hydrolysebeständig-
keit bzw. Feuchtigkeitsbeständigkeit.

Bereits seit langem bestand ein Bedarf an der Erhöhung
der Hydrolysebeständigkeit für verschiedene harzhaltige
Oberflächen und insbesondere für Polycarbonatoberflächen.
Polycarbonate werden bei der Herstellung vieler Stoffe
verwendet, da sie viele erwünschte Eigenschaften haben.
Andererseits besitzen Polycarbonate jedoch auch uner-
wünschte Eigenschaften, welche ihre Einsatzmöglichkeiten
begrenzen. Insbesondere unterliegen Polycarbonate der
hydrolytischen Spaltung, welche ihre Verwendbarkeit bei
Applikation von heißem Wasser beschränkt. Um die Brauch-
barkeit von Polycarbonaten zu erhöhen, wurden verschie-
dene Behandlungsarten verwendet. Ein umfangreicher Stand
der Technik befaßt sich mit dem Schutz des Polymers
durch Überziehen oder Verkapselung. Diese Methoden waren
überwiegend schwierig durchzuführen und/oder nur mäßig
wirksam. Diese bekannten Methoden ziehen die Verwendung
von Organopolysiloxanen in Betracht, die auf eine Viel-
falt von harzhaltigen Materialien, wie Polycarbonaten,
appliziert werden, um eine wasserabweisende Oberfläche

04.12.80
-2-
6.

3203698

zu schaffen. Zwar ergeben Organopolysiloxane den gewünschten Oberflächeneffekt, jedoch fehlt ihnen häufig die Haltbarkeit und Beständigkeit, insbesondere können sie unter Einfluß verschiedener Lösungsmittel sehr häufig leicht entfernt werden.

Typische Beispiele für derartige bekannte Methoden sind in den US-PS'n 3 707 397, 3 935 346, 3 650 808, 3 451 838 und 4 006 271 beschrieben. In der US-PS 3 707 397 ist ein Verfahren zur Herstellung eines gleichmäßigen Organopolysiloxanüberzugs auf Polycarbonat- und Acryloberflächen angegeben. Nach diesem Verfahren wird die Harzoberfläche vorbereitet, und danach wird eine Lösung aus einem durch Lösungsmittel lösbaren, weiter härtbaren Organopolysiloxan aufgebracht. Nach Erhitzen und Härten entsteht ein Polysiloxanüberzug, der verschiedene erwünschte Eigenschaften hat. Andere ähnliche Methoden sind in den anderen oben angegebenen Patentschriften beschrieben. Die Probleme bei diesen und ähnlichen Methoden gehen darauf zurück, daß ein diskreter Film gebildet wird, der an die Oberfläche des Polycarbonatbauteils nicht chemisch gebunden ist und daher von einer Vielzahl von Lösungsmitteln angegriffen wird. Wie außerdem in der US-PS 3 707 397 beschrieben ist, ist vor der Applikation des Organopolysiloxans eine Vorbehandlung bzw. Grundierung der Harzoberfläche notwendig. Eine solche Methode ist daher schwer anzuwenden.

Bekannt ist auch die Behandlung von Papier, Glas und Keramik mit gewissen Silanen zur Herstellung einer hydrophoben Oberfläche. Die Verwendung derartiger Silane auf organischen harzhaltigen Oberflächen wurde dagegen im Stande der Technik nicht in Betracht gezogen.

Trotz des seit langem bestehenden Bedarfs gelingt es erstmals durch die Erfindung, der Oberfläche von orga-

04.03.83

3203698

nischen Harzen eine höhere hydrolytische Beständigkeit zu geben, ohne dabei die komplizierten Verfahrensweisen und/oder diskrete Schichten und Filme wie beim Stande der Technik zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bei der Herstellung einer Vielfalt von Harzartikeln anwendbar, ist jedoch besonders zweckmäßig bei Polycarbonatharzen. Durch die Erfindung wird ein neuartiges Verfahren angegeben, um derartigen Harzen eine verbesserte hydrolytische Beständigkeit zu verleihen. Zu diesem Zweck wird die polymere Oberfläche mit einem organischen Silan behandelt. Die wasserbeständige Oberfläche wird durch Reaktion des Silan mit aktiven Stellen auf der Oberfläche des Polymer gebildet. Insbesondere besteht das Verfahren aus einer raschen Reaktion von Silandämpfen mit den Hydroxylgruppen von absorbiertem Wasser auf oder nahe der Polymeroberfläche und/oder instabilen Protonen, die im Polymer selbst verfügbar sind. In jedem Falle wird eine wasserabweisende Schicht, welche chemisch an das Polymer gebunden ist, gebildet. Eine derartige wasserabweisende Schicht hat den großen Vorteil, daß sie nur sehr schwer entfernt werden kann. Hierin liegt ein wesentlicher Vorteil gegenüber bekannten Überzügen. Bei dem beschriebenen Verfahren sind die instabilen bzw. labilen Protonen in der Polymerkette Wasserstoffatome, welche aufgrund ihrer Bindung an benachbarte Atome geeignet ersetzt werden. Generell sind solche Protone an Sauerstoff- oder Stickstoffatome gebunden. Obwohl es (mit Ausnahme von Fremdatomen) in Polycarbonatharzen keine Stickstoffatome geben sollte, gibt es Fälle von Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen. Diese ^{be-} stehen möglicherweise aufgrund von Fremdstoffen, Molekularumordnung während der Polymerisation und/oder Tautomerie.

Im folgenden werden anhand von Beispielen die Besonderheiten der Erfindung sowohl bezüglich der Organisation

04.02.88
8.

3203698

als auch der Verfahrensweise zusammen mit weiteren Vorteilen der Erfindung näher erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die nachfolgend angegebenen Beispiele beschränkt.

Allgemein ausgedrückt enthalten die Verfahrensschritte zur Erzeugung des Silanüberzuges das Aufbringen von Silan, gewöhnlich ein Organochlorosilan in der Dampfphase, auf die Oberfläche des Harzes. Da die Reaktion zwischen einem Silan und (i) Hydroxylgruppe von absorbiertem Wasser, (ii) labilen Protonen in der Polymerkette selbst und (iii) Mischungen aus (i) und (ii) stattfindet, wird ein Niederschlagen aus der Dampfphase verwendet. Dies trägt dazu bei, daß eine günstige Reaktion stattfindet. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß auch andere Methoden, wie Aufsprühen, Fluten usw. im Rahmen des Erfindungsgedankens möglich sind. Die Reaktion des Silans mit (i) - (iii) bildet Wasserstoffchlorid, das wegdiffundiert und eine Polymeroberfläche zurückläßt, die mit $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ Gruppen beschichtet ist.

Ohne Bindung an eine Theorie wird angenommen, daß die hydrolytische Beständigkeit durch zwei Mechanismen erreicht wird. Erstens werden die aktiven Stellen auf dem Polymer, die dem Feuchtigkeitsangriff besonders ausgesetzt sind, passiviert. Zweitens ändert die Zugabe von organischem Silan den Kontaktwinkel und macht die Oberfläche hydrophob. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zum Behandeln von Polycarbonaten, da das Silan auf solchen Harzen besonders leicht zu applizieren ist. Beispielsweise kann Methylchlorosilan auf einen Polycarbonatfilm in der Dampfphase appliziert werden. Wenn höhere Alkyl- und aromatische Silane verwendet werden, kann es notwendig sein, andere Methoden als das Niederschlagen in der Dampfphase zu verwenden. Weniger flüchtige Silane können jedoch auch als Flüssigkeit; lösungsmittelfrei

04.02.88
-9-

3203698

oder in Lösung appliziert werden. Bei Verwendung von Lösungsmitteln ist besondere Aufmerksamkeit angebracht, da das Polymer zur Rißbildung neigen kann.

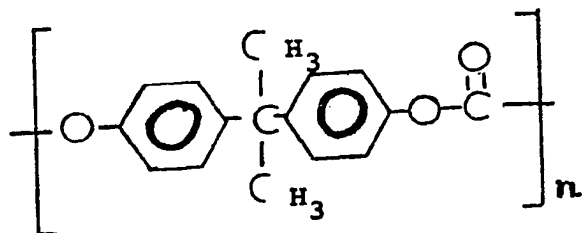
Das Silan wird vorzugsweise in der Dampfphase auf ein fertiges Bauteil appliziert. Ein Bauteil aus einem ausgewählten Harz, z. B. Polycarbonat wird in ein geeignetes Gefäß eingesetzt, um ein Vakuum herstellen zu können. Das das Bauteil enthaltende Gefäß wird auf 635 mm Quecksilbersäule evakuiert. Ein Wasseraspirator oder ein ähnliches Gerät ist zu diesem Zweck am besten geeignet, da er das Entweichen der Dämpfe ohne Beschädigung der Vakuumpumpe ermöglicht. Sobald das gewünschte Vakuum hergestellt wird, wird die Evakuierungsleitung geschlossen, um ein geschlossenes System herzustellen. Der Silylreaktant wird sodann dem System durch eine schließbare Öffnung zugeführt. Die Temperatur des Systems wird so gehalten, daß der Reaktant als Folge des reduzierten Druckes verdampft wird. Bei Reaktionsstoffen, wie Chlorotrimethylsilan, reicht Zimmertemperatur (angenhört 25°C) aus. Die erforderliche Reaktionszeit hängt vom Reagens, vom Vakuum und von der Temperatur ab. In den meisten Fällen findet die Reaktion jedoch sofort statt, wenn das Silan verdampft. Beispielsweise wurde Chlorotrimethylsilan bei 635 mm Quecksilber und 25°C über 5 Minuten reagieren gelassen. Die benötigte Silanmenge hängt von dem Molenbruch des Reaktanten als das Verhältnis des Halogenatom und des gesamten Silanmoleküls ab. Bei Chlorotrimethylsilan wurde ein Bereich von 0,1 ml bis 5 ml des Reaktanten für jeweils 161 cm² der Oberfläche des zu behandelnden Teils verwendet. Das optimale Verhältnis des Reaktanten zur Polymeroberfläche hängt von der Natur des Polymeren in bezug auf Feuchtigkeit und von der Verfügbarkeit instabiler bzw. labiler Protonen ab. Es ergibt sich ein Polycarbonatbauteil mit einem chemisch gebundenen Überzug aus Silan.

04.02.82

3203698

10.

Obwohl sich die Erfindung insbesondere auf Polycarbonat bezieht, ist ihre Anwendung nicht auf eine Klasse von Polymeren beschränkt. Beispielsweise können andere Harze einschließlich Polyester, gewisse Acrylcopolymere und Polyamide mit denselben Vorteilen nach der Erfindung behandelt werden. Die bevorzugten Polycarbonate sind Feststoffe mit einem Molekulargewicht von 16000 bis etwa 40000. Exemplarisch für diese Art von Polycarbonat ist:



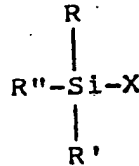
wobei n eine ganze Zahl im Bereich von 60 bis etwa 150 ist. Solche Acrylpolycarbonate sind im Handel verfügbar und werden beispielsweise unter den Warenzeichen "Lexan" und "Merlon" vertrieben. Es ist möglich, ein Silan oder Mischungen von vielen verfügbaren Silanen zu verwenden. Beispiele einzelner Silane sind nachfolgend angegeben:

| <u>Silan</u> | <u>Siedepunkt (°C)</u> |
|----------------------------|------------------------|
| Propyltrichlorosilan | 123-4° |
| t-Butyldimethylchlorosilan | 124-6° |
| Äthyltrichlorosilan | 99-100° |
| Methyltrichlorosilan | 66-7° |
| Trimethylchlorosilan | 57-8° |
| Dimethylchlorosilan | 36° |
| Tetrachlorosilan | 51-2° |
| (Trimethylsilyl) Acetamid | 71-3°/35 mm |
| Dichlorodimethylsilan | 70-71° |
| Vinyltrichlorosilan | 92-3° |

09.02.82
11.

3203698

Wie zu sehen ist, fallen die Organosilane, welche bei der Erfindung verwendet werden, in die Formel:



wobei R, R' und R'' aus der aus einem Alkyl mit 1-4 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Vinyl und Halogen bestehenden Gruppe und X aus der aus einem Halogen und einer aktiven Stickstoffgruppe bestehenden Gruppe ausgewählt werden. Solche Silane sind sehr aktive chemische Verbindungen und reagieren häufig sofort mit aktiven Protonen im Polymer selbst oder in der Harzstruktur ausfallend.

Die Silanmenge hängt von dem Feuchtigkeitsgehalt des Harzes sowie von der Anzahl der für die Reaktion zur Verfügung stehenden instabilen Protonen ab. Es wurde gefunden, daß mit 0,1 bis 5,0 ml Chlorotrimethylsilan 161 cm² einer Polycarbonatoberfläche behandelt werden können.

Wirksamkeit

Um die durch die Erfindung bei Polycarbonaten erzielte Verbesserung zu veranschaulichen, werden im Folgenden Beispiele angegeben:

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Wirksamkeit bei Polycarbonaten in bezug auf siedendes Wasser.

12.

3203698

In diesem und den folgenden Experimenten wurde ein Ein-Liter Reaktionskolben zur Behandlung des Polymer verwendet. Der Verfahrensablauf war wie folgt: Ein Polycarbonat wurde in den Kolben eingesetzt, der danach dicht verschlossen und evakuiert wurde. Nach der Evakuierung wurde die Vakuumseite vollständig verschlossen. Chlorotrimethylsilan wurde aus einem dichten Trenntrichter in das geschlossene System eingeleitet und führte zu einer sofortigen Verflüchtigung des Reaktanten. Der Kolben wurde vor seiner Belüftung für 5 Minuten unter Vakuum gehalten.

40 Gramm Polycarbonatharz, behandelt mit 5 ml Chlorotrimethylsilan, wurden danach in einen Kochkolben eingesetzt, der mit einem Rücklaufkondensator verbunden und in einen Glas-Col Heizmantel gesetzt war. Der Kolben wurde etwa zur Hälfte mit Leitungswasser gefüllt, und das System wurde erhitzt und für zwei Monate im Rücklauf betrieben. Gleichzeitig wurde das Experiment an unbehandeltem Harz durchgeführt.

Nach zwei Monaten in siedendem Wasser wurde die Molekulargewichtsverteilung für beide Harze unter Verwendung der Gel-Permeations-Chromatographie bestimmt. Die in Tabelle I angegebenen Molekulargewichte zeigen, daß das Silan-behandelte Harz vom siedendem Wasser weniger angegriffen als das unbehandelte Harz war. Obwohl das Silyl-behandelte Harz ein reduziertes Molekulargewicht hat, zeigte sich, daß das unbehandelte Harz ein vergleichsweise noch wesentlich stärker reduziertes Molekulargewicht hatte. Durch die Reaktion selbst ergab sich keine erkennbare Molekulargewichtsänderung. Dies ist wahrscheinlich das Ergebnis des kleinen Teiles der Oberfläche im Vergleich zum massiven Material.

04.02.68
-9-
13.

3203698

Tabelle I

Ergebnisse der Siedewasserbehandlung des Polycarbonats

| <u>Harz</u> | <u>Molekulargewicht relativ zu Polystyrol</u> |
|---|---|
| Behandeltes Harz nach Kochen in Leitungswasser | 51000 |
| Unbehandeltes Harz nach Kochen in Leitungswasser | 37000 |
| Behandeltes Harz vor dem Kochen | 61000 |
| Unbehandeltes Harz vor dem Kochen | 61000 |

Beispiel 2

Ein anderes Experiment demonstrierte den Schutz des Polycarbonats durch Behandlung mit Chlorotrimethylsilan. Bei diesem Beispiel wurden Polycarbonatcoupons in den Abmessungen 2,54 cm x 17,78 cm x 0,508 mm mit dem Silan wie beim Beispiel 1 behandelt. Die Coupons wurden danach durch Biegen um einen 2,4 cm Radius gespannt und in verschiedene wässrige Medien, die unter einer Temperatur von 65°C gehalten wurden, eingesetzt. Unbehandelte Coupons wurden in der gleichen Weise gespannt und in dasselbe heiße Wasser eingetaucht. Die Proben wurden danach stündlich auf Risse untersucht, und es wurde die Zeit für jede Probe aufgezeichnet, bei der sich erste Anzeichen einer Rißbildung zeigten.

Die Ergebnisse, die in Tabelle II aufgeführt sind, zeigten, daß bei jeder der wässrigen Medien die Silan-behandelten Proben übereinstimmend länger standhielten als die unbehandelten Proben.

09.00.83
- 10 - 14.

3203698

Tabelle II

Ergebnisse der gespannten Polycarbonatcoupons in heißem Wasser

| <u>Probe</u> | <u>Medium</u> | <u>mittl. Ein- wirkungs- dauer bis Rißbildung(h)</u> | <u>Standard- Abweichung</u> |
|--------------|----------------|--|---------------------------------|
| unbehandelt | dest. Wasser | 15 | 7,7 |
| behandelt | dest. Wasser | 24 | 10,5 |
| unbehandelt | Speicherwasser | 16 | 10,1 |
| behandelt | Speicherwasser | 44 | 29,2 |
| unbehandelt | Leitungswasser | 15 | 7,8 |
| behandelt | Leitungswasser | 24 | 11,3 |

Beispiel 3

Ein Spannungsrißkorrosionstest lieferte eine zusätzliche Bestätigung der Wirksamkeit der Erfindung. Dieser Test besteht darin, daß Zugstäbe, die in Wasser bei erhöhter Temperatur eingetaucht sind, einer konstanten Zugspannung ausgesetzt werden und die Zeit bis zum Reißen gemessen wird. Dieses Verfahren ist in ASTM methods D2552-69 und D2648-70 beschrieben. Die Größe der an die Zugstäbe angelegten Zugspannung betrug bei diesem Experiment 421 kg/cm^2 , und die Wassertemperatur wurde bei 60°C konstant gehalten. Der Test mißt die Bruchneigung von Kunststoff unter Zugspannung und unter Einfluß von warmem Wasser. Die daraus abgeleiteten Daten sind in der folgenden Tabelle erfaßt.

Standard ASTM Zugstäbe wurden mit Chlorotrimethylsilan im Vakuum wie vorgeschrieben behandelt. Sie wurden danach im Umgebungstestgerät belastet, und es wurde die Zeit bei jeder Probe aufgezeichnet, bei der die Probe bricht

04.00.00
-11- 15

3203698

bzw. reißt. Dieselben Testbedingungen wurden bei unbehandelten Polycarbonat-Zugstäben eingestellt.

Es zeigt sich aus den in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Ergebnissen, daß aufgrund der Silanbehandlung die Standfestigkeit des Polycarbonats gegen mechanische Belastungen bei Kontakt mit warmem Wasser deutlich erhöht ist.

| <u>Tabelle III</u> | | |
|---|--------------------|------------------|
| <u>Zugspannungskorrosionstestergebnisse</u> | | <u>Silan-</u> |
| | <u>unbehandelt</u> | <u>behandelt</u> |
| mittl. Stunden bis Bruch | 54 | 159 |
| Standard-Abweichung | 25,5 | 49 |

Dasselbe Testgerät wurde zur Messung der mechanischen Stabilität von getempertem Polycarbonat unter Einfluß von heißem Wasser verwendet. Standard ASTM Zugstäbe wurden durch Erhitzen in einem Luftofen bei 125°-130°C über drei Stunden getempert und danach über Nacht langsam auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Ein Teil der getemperten bzw. wärmebehandelten Zugstäbe wurde mit Silan behandelt, während ein Teil unbehandelt blieb. Beide Teile wurden dem Spannungskorrosionstest unter den gleichen Bedingungen wie zuvor ausgesetzt. Auch hier zeigen die Ergebnisse, daß das Silan-behandelte Polycarbonat die Festigkeit des Polymers gegenüber mechanischen Beanspruchungen bei Eintauchen in warmem Wasser erhöhte. Die nachfolgend angegebenen Ergebnisse zeigen, daß trotz der durch den Temperungsprozeß hervorgerufenen mechanischen Schwächung beider Probesteile die Silan-behandelten Proben eine bedeutende Verbesserung gegenüber unbehandelten Stäben zeigten.

04.03.82
- 12 - 16.

3203698

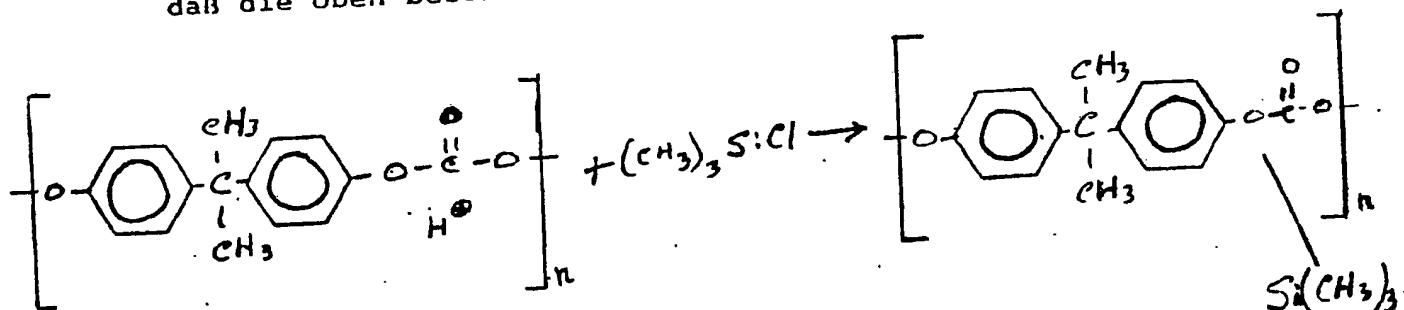
Tabelle IV
Spannungskorrosionstestergebnisse
getempertes Polycarbonat

| | <u>unbehandelt</u> | <u>Silan-</u> <u>behandelt</u> |
|--------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| mittl. Stunden bis Bruch | 12 | 34 |
| Standard-Abweichung | 5,2 | 13,6 |

für

Die Daten in Tabellen III und IV zeigen, daß/erfindungs-
gemäß behandelte Polycarbonate unter denselben Bedingungen
bzw. Beanspruchungen die Belastbarkeitsdauer gegenüber
demselben, aber unbehandelten Harz um etwa das Dreifache
gesteigert werden konnte.

Obwohl nicht an eine Theorie gebunden, wird angenommen,
daß die oben beschriebene Reaktion wie folgt abläuft:

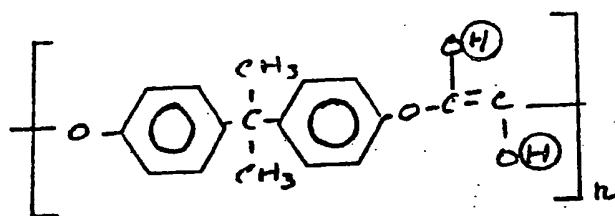
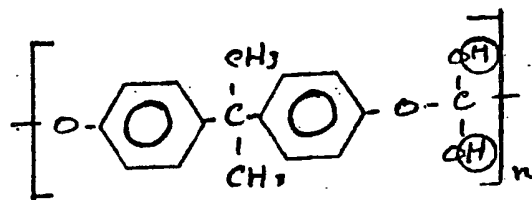


wobei n wie oben definiert ist.

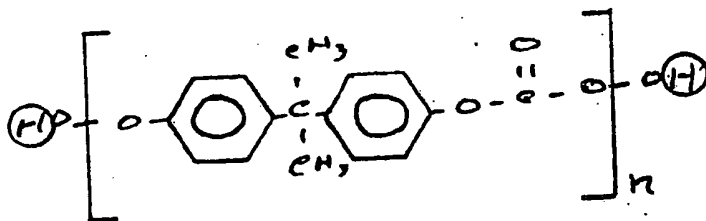
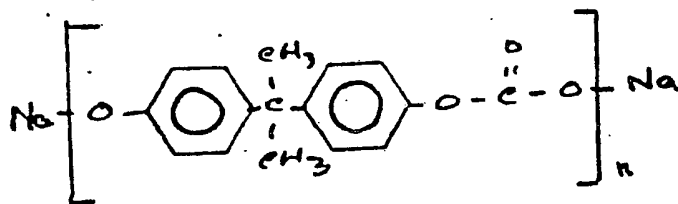
Wiederum ohne theoretische Grundlage werden die folgenden
Möglichkeiten für labile bzw. instabile Protonen inner-
halb des Polymers angegeben:

09.02.82
17.

3203698



und schließlich die Hydrolyse der Endkappe (end cap) ergibt:



wobei n wie oben definiert ist.